Ueber
Chlormalonaldehyd

Inauguraldissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät

(Sektion II)

der

Kgl. Bayr. Ludwigs-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

Ludwig Wilhelm Platz

aus **Weinheim** (Baden)

Mannheim

Druck der Dr. H. Haas'schen Buchdruckerei, G. m. b. H.

1905

Ueber
Chlormalonaldehyd

Inauguraldissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät

(Sektion II)

der

Kgl. Bayr. Ludwigs-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

Ludwig Wilhelm Platz

aus **Weinheim** (Baden)

Mannheim

Druck der Dr. H. Haas'schen Buchdruckerei, G. m. b. H.

1905

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549027_0047

Meinen Eltern!

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, Herrn Privatdozent Dr. W. Dieckmann für die Anregung zu dieser Arbeit und für die bewährten Ratschläge, mit welchen er mir bei deren Ausführung stets in liebenswürdigster Weise zur Seite stand, und Herrn Geheimrat Dr. Adolf Ritter von Baeyer für die Förderung meiner Studien meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Inhalt.

Einleitung 9

Theoretischer Teil 12

Experimenteller Teil 24

I. Chlormalonaldehyd

Chlormalonaldehydanilanilidchlorhydrat 24

Chlormalonaldehydanilanilid 25

Chlormalonaldehydmonoanilid 25

Chlormalonaldehyd 26

Kaliumsalz 28

Natriumsalz 28

Ammoniumsalz 28

Kupfersalz 28

1 Phenyl 4-chlorpyrazol 29

Derivate des Chlormalonaldehyds 29

Benzoylderivat 29

Karbanilidderivat 30

Methylanilid 30

Monoacetat 31

Aceoal 31

Chlorid 32

Chlorglyoxalphenylhydrazon 33

Chlorglyoxalosazon 34

Glyoxalosotetrazon 34

Condensationsversuche mit Chlormalonaldehyd . . 35

II. Condensationen von Mukobromsäure und Mukochlorsäure mit Acetophenon

Mukochlorsäuremethylanilid 38

III. Brommalonaldehyd

Brommalonaldehydanilanilidbromhydrat 38

Brommalonaldehydanilanilid 39

Einwirkung von Anilin auf Dibromacrylsäure . . 39

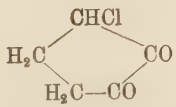
Brommalonaldehydmonoanilid 40

1 Phenyl 4-brompyrazol 40

Brommalonaldehyd 41

Einleitung.

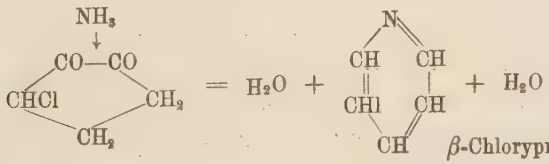
Vor längerer Zeit hatte Hantzsch[1]) aus den Spaltungsprodukten des Phenols durch Chlor in alkalischer Lösung einen Körper erhalten, den er als 3 Chlor 1,2-Diketopentamethylen



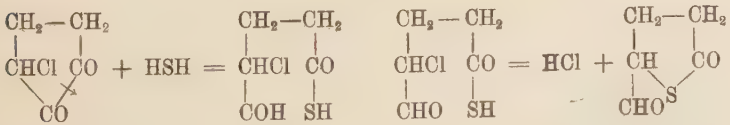
angesprochen hat.

Dieser Körper ist besonders bemerkenswert durch 2 Reaktionen:

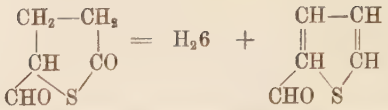
Bei Einwirkung von Ammoniak geht er leicht und glatt in β-Chlorpyridin über:



Bei Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf seine Natriumverbindung geht er in α-Tiophenaldehyd über:



[1]) Ber. 22, 1262.

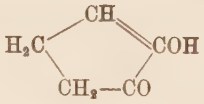


α-Thiophenaldehyd

Hantzsch nahm damals zur Erklärung dieser Reaktionen eine bemerkenswert leichte Aufspaltung des Pentamethylenrings zwischen den Nachbarcarbonylen an.[1])

Zweifel an der Richtigkeit dieser Auffassung entstand erst durch Dieckmanns Untersuchungen über 1,2-Diketopentamethylen und Derivate[2]); Dieckmann hatte einige Zeit vorher 1,2-Diketopentamethylen aus 1,2-Diketopentamethylen-3,5-Dicarbonsäureester durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure unter Verseifung und Kohlensäureabspaltung erhalten.[3])

Das weitere Studium dieses Körpers ergab, dass er in manchen Reaktionen in der Oxyketoform reagiert und dass er auch im freien Zustand diese Form

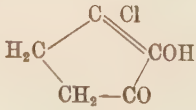


darstellt.

Dieses 1,2-Diketopentamethylen musste sich nun, analog mit dem Hantzsch'schen Körper, durch Einwirkung von Ammoniak in Pyridin überführen lassen; diese Reaktion trat jedoch nicht ein. Auch das Monobromderivat war ähnlicher Umwandlungen wie der Hantz'sche Körper nicht fähig.

Tatsächlich erwies sich nun das durch Einwirkung von Chlor auf Diketopentamethylen in der Kälte erhaltene Monochlorderivat als verschieden von dem von Hantzsch als 3 Chlor 1,2-Diketopentamethylen aufgefassten Körper; es wurde dagegen als identisch mit dem von Hantzsch[4]) als 2 Chlor 1,3-Diketopentamethylen angesprochenen Körper erkannt.

Das dem durch Einwirkung von Chlor auf Diketopentamethylen erhaltenen Monochlorderivat die Konstitution



[1]) Ber. 22, 2830.
[2]) Ber. 35, 3201.
[3]) Ber. 30, 1470.
[4]) Ber. 22, 1261.

zukommt und nicht die eines 1,3-Diketons, hat Dieckmann durch Vergleich seines Verhaltens (gegen Brom, Anilin und unterbromigsaures Alkali) mit dem der bekannten Monohalogenderivate cyklischer 1,3-Diketone bewiesen.[1])

Daraus folgt, dass dem von Hantzsch als 3 Chlor 1,2-Diketopentamethylen angesprochenen Körper eine andere Konstitution zukommen muss.

Dieckmann sprach die Vermutung aus,[2]) dass in ihm ein ungesättigter Dialdehyd mit offener Kette

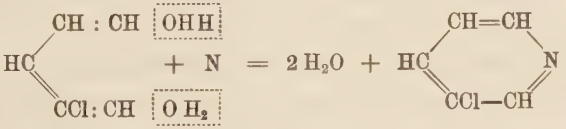
$$HO\text{-}CH{=}CCl\text{-}CH : CH\text{-}CHO$$

oder

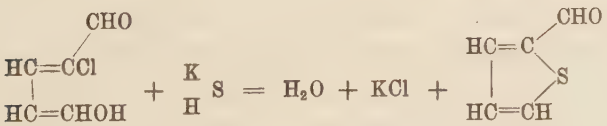
$$OHC\text{-}CCl{=}CH\text{-}CH : CHOH$$

vorläge.

Ein Körper von dieser Konstitution könnte alle von Hantzsch für die fragliche Verbindung angegebenen Reaktionen zeigen. Er würde saure Eigenschaften besitzen, ein Diphenylhydrazon und Dianil bilden und durch Ammoniak leicht in β-Chlorpyridin übergehen können:



Auch der Uebergang in α-Thiophenaldehyd wäre leicht denkbar:



[1]) Ber. 35, 3204.
[2]) Ber. 35, 3205.

Theoretischer Teil.

Nachdem Abbauversuche zur Aufklärung der Konstitution erfolglos geblieben waren, versuchte ich, einen Dialdehyd obiger Konstitution darzustellen.

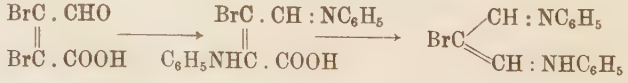
Ein Dialdehyd dieser Konstitution kann als Condensationsprodukt von Malonaldehyd mit Chloracetaldehyd oder von Chlormalonaldehyd mit Acetaldehyd aufgefasst werden.

Von diesen beiden mir vorbezeichneten Wegen schien mir der letztere am meisten Aussicht auf Erfolg zu haben.

Als Ausgangsmaterial für den Chlormalonaldehyd (sowie für den schon von Lespieau auf anderem Wege dargestellten Brommalonaldehyd) schienen die von Simonis[1]) vor einigen Jahren entdeckten Einwirkungsprodukte von Anilin auf Mukobromsäure resp. Mukochlorsäure geeignet zu sein.

Simonis hatte damals durch Einwirkung von 2 Molekülen Anilin auf 1 Molekül Mukobromsäure die in Soda lösliche Anilmukoanilidobromsäure erhalten. Diese spaltet bei ungenügender Kühlung oder nach längerem Stehen Kohlensäure ab und verwandelt sich in einen sodaunlöslichen Körper, der von Simonis als das Anilanilid des Brommalonaldehyds (α-Brom β-anilidoacroleinanil) angesprochen wurde.

Nach Simonis ist der Vorgang im Sinne folgender Formeln zu deuten:



[1]) Ber. 34, 514.

Anm. Simonis bezeichnete diesen Körper als wahrscheinlich identisch mit einem schon vor längerer Zeit von Mabery und Krause aus Anilin und $\alpha\beta$ Dibromacrylsäure erhaltenen Körper, für den eine Konstitution nicht aufgestellt werden konnte.[1])

Da mir dies unwahrscheinlich schien, wiederholte ich den Versuch.

Die Dibromacrylsäure wurde nach dem Verfahren von Hill dargestellt.[2]) Zur Kontrolle der Reinheit wurden eine Titration und eine Halogenbestimmung ausgeführt. Bei Einwirkung von 2 Molekülen Anilin auf 1 Molekül Dibromacrylsäure ergab sich, dass das Anilinsalz der Dibromacrylsäure entsteht, ein weisser Körper, der sich mit verdünnter Salzsäure wieder in Dibromacrylsäure und Anilin spaltet. Das gelbe Anilanilid entsteht nicht, auch wenn man die Säure mit Anilin längere Zeit stehen lässt. Maberys Resultate sind jedenfalls auf ein unreines, noch Ausgangsmaterial (Mukrobromsäure) enthaltendes Präparat zurückzuführen.

Bei der Mukochlorsäure verläuft der Vorgang ganz ebenso.

Dass diesen Verbindungen wirklich diese Konstitution zukommt, konnte ich dadurch beweisen, dass es mir gelang, sie durch Phenylhydrazin in 1 Phenyl 4 brompyrazol resp. in 1 Phenyl 4 chlorpyrazol überzuführen:

Ich versuchte nun zunächst direkt aus den Dianiliden durch Einwirkung von Säuren oder Alkalien Anilin abzuspalten und so zu den Halogenmalonaldehyden zu gelangen; die Versuche waren jedoch erfolglos.

Die Abspaltung des Anilins gelang erst auf Grund folgender Beobachtungen:

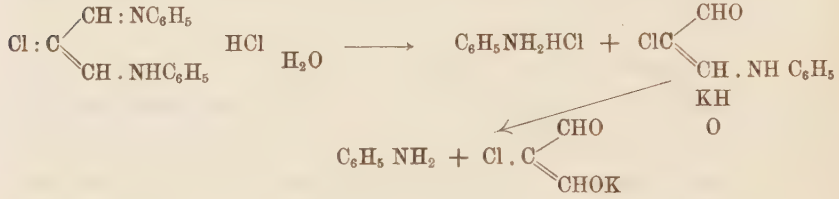
[1]) Ber. 22, 3308.
[2]) Am Ch. J. 4, 169.

Die Dianilide sind gegen konzentrierte Säuren und gegen Alkali äusserst beständig.[1])

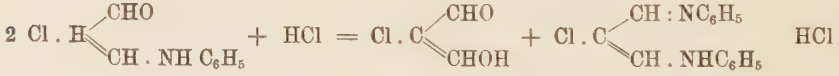
Werden sie dagegen mit sehr verdünnten Säuren in wässriger Lösung — am besten äquivalente Mengen Dianilid und Säure — erwärmt, so spalten sie sich in Anilinsalz und Monoanilide.

Diese Monoanilide werden unvollständig durch Erwärmen mit konzentrierten Säuren, glatt durch Alkali (langsam in der Kälte, schnell in der Wärme) in Anilin und Halogenmalonaldehyde zerlegt; die Isolierung der Aldehyde gelingt dank ihrer bemerkenswerten Beständigkeit gegen Alkali mit guter Ausbeute.

Folgende Formeln mögen die Reaktion wiedergeben:



Ein zweiter Weg zur Gewinnung der Aldehyde aus den Monoaniliden lässt sich auf die Beobachtung gründen, dass Mineralsäuren in alkoholischer Lösung auf die Monoanilide derart einwirken, dass sie ein Molekül auf Kosten eines zweiten in das Salz des Dianilids überführen und somit diesen Teil (theoretisch die Hälfte) des Monoanilids in Anilin und freien Halogenmalonaldehyd spalten:

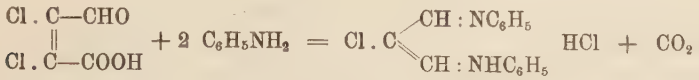


Die oben wiedergegebenen Reaktionen gestalten sich nun im vorliegenden Falle ausserordentlich glatt.

Wirken 2 Moleküle Anilin auf 1 Molekül Mukobromsäure oder Mukochlorsäure in alkoholischer Lösung ein, so entstehen, auch wenn man ohne alle Vorsichtsmassregeln arbeitet, in fast quantitativer

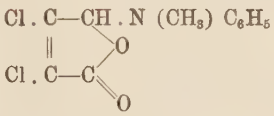
[1]) Das von Ince dargestellte Dianilid des 3 Chlor 1. 2. Diketopentamethylens ist gegen konzentrierte Salzsäure nicht beständig; es geht damit unter geeigneten Bedingungen durch Ringschluss in Phenylchlorpyridiniumchlorid über.
(Vgl. Ann. 339, 193, Ber. 38, 1650.)

Ausbeute das leicht isolierbare und gut charakterisierte Chlorhydrat oder Bromhydrat der Dianilide:



Diese zerfallen dann durch einfaches Kochen mit viel Wasser in Anilinchlorhydrat (resp. Bromhydrat) und Monoanilide.

Anm. Veranlasst durch den anfänglichen Misserfolg bei den Spaltungsversuchen des Dianilids, habe ich auch die Einwirkung von Methylanilin auf Mukochlorsäure in alkoholischer Lösung studiert. Ich erhielt ein Methylanilinderivat, das keine sauren Eigenschaften zeigte und nach Analogie mit den Methylanilinderivate der Phtalaldehydsäure und Opiansäure[1]) als



Mukochlorsäure-Methylanilid aufzufassen ist.

Von den Derivaten des Malondialdehyds sind bisher zwei bekannt:

Brommalonaldehyd wurde zuerst von Lespieau[2]) durch Einwirkung von Brom auf Dibromallylmethyläther oder auf Methylpropargyläther erhalten.

Der Methylpropargyläther wird in Chloroform gelöst, die für 4 Atome berechnete Menge Brom auf einmal zugegeben und die Mischung starkem Sonnenlicht ausgesetzt. Die Ausbeute ist nach dieser Methode sehr schlecht. Der Aldehyd ist leichter durch Einwirkung von Brom auf β-Aethoxyacroleïnacetal nach Ruder[3]) oder noch besser aus seinem Monoanilid durch Kalilauge zu erhalten.

---

[1]) Ber. 29, 175 Ber. 29, 2036.

[2]) Ann. chim. phys. 11, 256, C. R. 133. 358.

[3]) Ruder: „Ueber einige Abkömmlinge des Propargylaldehyds." Dissertation Kiel 1904.

Lespieau hat den Brommalonaldehyd zuerst wegen seiner stark sauren Eigenschaften als Säure von der Formel:

$$CH\,Br{=}CH\text{-}COOH$$

angesprochen.

Eine Säure dieser Konstitution, β-Bromacrylsäure, ist schon vor längerer Zeit von Wallach[1]) und Stolz[2]) dargestellt worden. Sie zeigt den Sp. 115°, während der Aldehyd bei 140° schmilzt.

Lespieau vermutete nun in beiden Substanzen Stereoisomere da auch die α-Bromacrylsäure (Sp. 70°) nicht in Betracht kommen konnte. Es ist ihm nun nicht gelungen, die β-Bromacrylsäure in die isomere Substanz vom Sp. 140° überzuführen; nach eingehendem Studium wurde dem Körper vom Sp. 140° die Konstitution

$$CHOH{=}C\,Br\text{-}CHO$$

von Lespieau zugesprochen, nachdem es ihm gelungen war, ihn durch Phenylhydrazin in 1 Phenyl 4 Brompyrazol überzuführen.

Nitromalonaldehyd wurde von Hill[3]) durch Einwirkung von Natriumnitrit auf Mukobromsäure dargestellt und von ihm und seinen Schülern eingehend studiert.

Malondialdehyd[4]) (bezw. das tautomere β-Oxyacroleïn wurde in jüngster Zeit von Claisen dargestellt, allerdings nur in wässriger Lösung. Er entsteht beim Auflösen von β-Aethoxyacroleïnacetal in Wasser.

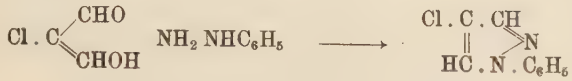
Der Chlormalonaldehyd ist ein vollkommenes Analogon des Brommalonaldehyds. Er ist ein weisser, gut krystallisierender Körper, der in Wasser löslich ist; er zeigt stark saure Eigenschaften; seine Lösung gibt mit Eisenchlorid eine intensive Rotviolettfärbung. Bemerkenswert ist seine grosse Beständigkeit gegen Alkali; selbst bei längerem Kochen wird er nur langsam angegriffen.

Chlormalonaldehyd reduziert Fehling'sche Lösung und ammoniakalische Silberlösung rasch in der Wärme, langsam in der Kälte. Er färbt fuchsinschweflige Säure intensiv violettrot.

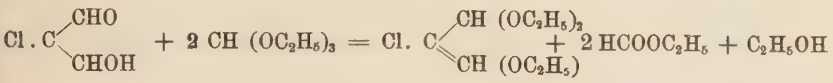
Seine Konstitution habe ich durch folgende Rekationen beweisen können:

[1]) Ann. 193, 55 | [2]) Ber. 19, 541.
[3]) Am. ch. J. 22, 95. 29, 253. Ber. 15, 1906, 28, 2597.
[4]) Ber. 36, 3665. Ruder Dissertation Kiel 1904.

1. Durch Phenylhydrazin lässt er sich in 1 Phenyl 4 Chlordyrazol[1]) überführen:



2. Er bildet mit Orthoameisenäther glatt sein Acetal (α-Chlor β-Aethoxyacroleinacetal):



3. Chlormalonaldehyd entsteht auch bei Einwirkung von Chlor auf das Acetal des Malonaldehyds (Aethoxyacroleïnacetal).[2])

4. Mit Anilin bildet er wieder das Monoanilid und das Dianilid zurück.

Infolge seiner stark sauren Eigenschaften bildet der Chlormalonaldehyd Salze.

Ich habe dargestellt:

Das Kaliumsalz Natriumsalz, Ammoniumsalz und das grüne Kupfersalz.

Diese Salze sind alle gut charakterisierte Substanzen, die mit verdünnten Säuren den Aldehyd regenerieren.

Derivate des Chlormalonaldehyds.

Ich habe eine ganze Reihe von Derivaten dargestellt und dabei gefunden, dass der Chlormalonaldehyd nie als Dialdehyd, sondern immer als α-Chlor β-Oxyacroleïn reagiert.

Seine Hydroxylgruppe ist weit reaktionsfähiger als die Aldehydgruppe; bei den meisten Reaktionen tritt die Hydroxylgruppe allein in Reaktion, die Aldehydgruppe reagiert nur schwierig, was sich bei den Condensationsversuchen gezeigt hat.

[1]) Gaz. chim. 23 (1) 285.

[2]) Ber. 36, 3665. Dieser Versuch wurde nur zum Konstitutionsbeweis angestellt und mit Rücksicht auf eine im Gang befindliche Arbeit Claisens nicht weiter verfolgt.

Der Aldehyd musste sich nach seiner Konstitution benzoylieren lassen, er musste auch mit Phenylisocyanat in Reaktion treten.

Beide Reaktionen verlaufen glatt.

Mit Benzoylchlorid entsteht ein Benzoylderivat:

$$OHC—CCl:CH—O—OC—C_6H_5$$

mit Phenylisocyanat bildet sich ein Phenylurethan:

$$OHC—CCl:CH—O—CO—NHC_6H_5$$

Beide Derivate liefern bei der Verseifung mit Alkali den Chlormalonaldehyd zurück.

Mit Monomethylanilin entsteht glatt ein Methylanilid:

$$OHC—CCl:CH—N(CH_3)C_6H_5$$

Beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid entsteht statt eines zu erwartenden Triacetats ein Monoacetat:

$$OHC—CCl:CHOOC—CH_3$$

Thionylchlorid tauscht offenbar Hydroxyl gegen Chlor aus; das so entstehende Dichloracroleïn

$$OHC—CCl:CHCl$$

ist nicht sehr beständig.

Mit Orthoameisenäther entsteht nach den Claisen'schen Acetalisierungsverfahren (Kochen mit Orthoameisenäther und Alkohol), wie ich schon oben als Konstitutionsbeweis angeführt habe, glatt α-Chlor β-Aethoxyacroleinacetal:

$$CH(OC_2H_5)_2—CCl=CH(OC_2H_5)$$

Auch die Einwirkung von Phenylhydrazin und Anilin habe ich schon erwähnt.

Die Einwirkung von Hydroxylamin und Semicarbazid zu studieren, habe ich mit Rücksicht auf einen brieflich geäusserten Wunsch Claisens unterlassen.

Interessant gestaltete sich die Einwirkung von Diazobenzol auf Chlormalonaldehyd:

Wirken nämlich Diazobenzolchlorid und Chlormalonaldehyd in essigsaurer Lösung in aequivalenten Mengen aufeinander ein,

so wird die Oxymethylengruppe als Ameisensäure abgespalten und es entsteht ein Azokörper:

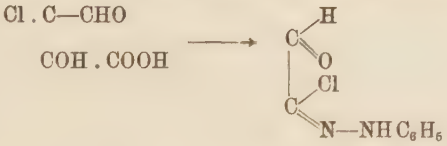
$$CHO—CClH—N:NC_6H_5$$

Dieser lagert sich um zu

$$CHO—CCl:N—NHC_6H_5$$

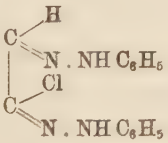
Dieser Körper ist als Chlorglyoxalphenylhydrazon ansusprechen.

Anm. Das gleiche Chlorglyoxalphenylhydrazon entsteht auch durch Einwirkung von Diazobenzol auf Mukooxychlorsäure[1]) zweifellos nach folgendem Reaktionsschema:

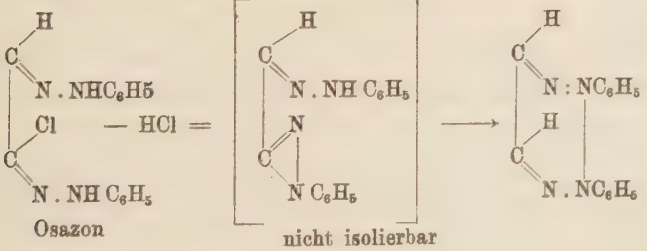


unter Abspaltung von Oxalsäure; die Reaktion kann als Konstitutionsbeweis dienen.

Wirkt auf diese Phenylhydrazon ein weiteres Molekül Phenylhydrazin ein, so tritt die Aldehydgruppe in Reaktion. Es entsteht so ein Chlorglyoxalosazon:



Dieses Osazon geht bei Einwirkung von methylalkoholischem Kali momentan in Glyoxalosotetrazon[2]) über, eine Reaktion, die vielleicht im Sinne folgender Formeln zu deuten wäre:



[1]) Privatmitteilung von Herrn Dr. Dieckmann.

[2]) Ber. 21, 2755.

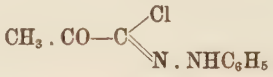
Glyoxalosotetrazon lässt sich mit Phenylhydrazin zu Glyoxalosazon reduzieren, das mit Salzsäure ein rotbraun gefärbtes Chlorhydrat bildet.

Anm. Chloracetylaceton

$$CH_3—CO—CHCl—CO—CH_3$$

verhält sich gegen Diazobenzol vollkommen analog.[1])

Das zunächst entstehende Methylchlorchlyoxalphenylhydrazon:



wird durch Einwirkung von Phenylhydrazin in Methylchlorglyoxalosazon, und dieses weiter durch Alkali in das Tetrazon[2]) übergeführt.

Condensationsversuche mit Chlormalonaldehyd,

Von besonderm Interesse im Hinblick auf das ursprüngliche Ziel der Arbeit war natürlich die Condensation mit Acetaldehyd; denn diese musste zu dem gesuchten Chlorglutaconaldehyd führen.

Bevor ich den Chlormalonaldehyd dargestellt hatte, hatte ich versucht, sein Monoanilid mit Acetaldehyd zu condensieren.

Acetaldehyd sollte mit Chlormalonaldehydmonoanilid nach folgender Formel in Reaktion treten:

$$C_6H_5NH—CH:CCl—CH\overset{\cdots\cdots}{O}\overset{\cdots\cdots}{H_2}HC—CHO$$

wirkt auf diesen Aldehyd 1 Molekül Anilin ein, so sollte ein Körper von der Formel:

$$C_6H_5NH—CH:CCl—CH:CH—CHNC_6H_5$$

entstehen.

Dieser Körper ist das von Ince[3]) dargestellte Dianilid des 3 Chlor 1, 2-Diketopentamethylens, das von Dieckmann als Dianilid des α-Chlorglutaconaldehyds aufgefasst wurde.

Dieser Condensationsversuch hatte keinen Erfolg; auch mit Acetophenon liess sich das Monoanilid nicht condensieren.

---

[1]) Privatmitteilung von Herrn Dr. Dieckmann.

[2]) Ber. 21, 2755.

[3]) Ber. 23, 1479.

Ich stellte dann Versuche mit Aldehyd selbst an. Nachdem ein Versuch, Chlormalonaldehyd direkt mit Acetaldehyd zu condensieren ein negatives Resultat gehabt hatte, versuchte ich, Chlormalonaldehyd mit Acetaldehyd und Ammoniak etwa nach folgender Gleichung

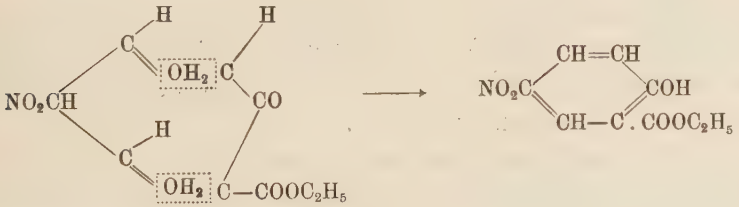
in β-Chlorpyridin überzuführen.

Dieser Versuch hatte keinen Erfolg.

Es lag nun nahe, mit Chlormalonaldehyd ähnliche Condensationen auszuführen, wie sie Hill[1]) vor einigen Jahren mit Nitromalonaldehyd ausgeführt hat.

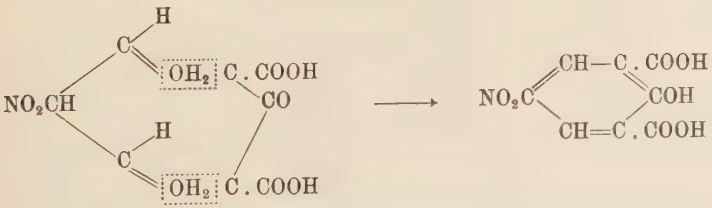
Diese von Hill ausgeführten Condensationen verliefen sehr glatt.

Hill erhielt durch Condensation von Nitromalonaldehyd und Acetessigester:



m. Nitrosalicylsäureester,

mit Acetondicarbonsäure:



Nitrooxysophtalsäure.

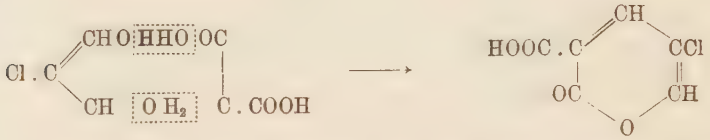
Solche Condensationen hatten im vorliegenden Falle keinen Erfolg.

---

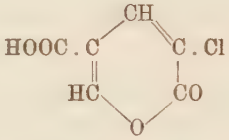
[1]) Am. Ch. J. 24, 1. ff.

Ich versuchte nun, Chlormalonaldehyd mit Malonsäure und Malonester in Reaktion zu bringen.

Bei einem Versuche versuchte ich den Aldehyd mit Malonsäure mittels Essigsäureanhydrid zu condensieren. Die Reaktion sollte nach folgendem Schema verlaufen:



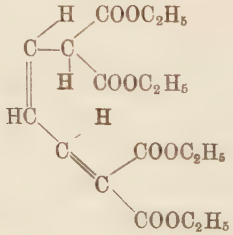
Diese Säure wäre isomer mit der schon von v. Pechmann dargestellten Chlorcumalinsäure[1]):



Der Versuch blieb ohne Erfolg; es hatte sich das Monoacetat des Aldehyds gebildet.

Bei einem zweiten Versuch benützte ich das Acetal des Chlormalonaldehyds und suchte dieses nach der Methode von Ruder[2]) mit Malonester in Reaktion zu bringen.

Ruder hatte durch längeres Erhitzen von Propargylacetal mit Malonester und Natrium im geschlossenen Rohr auf 100° einen Körper folgender Formel erhalten:

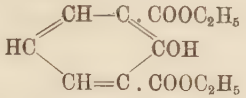


den er Propargylidendimalonester nannte.

[1]) Ber. 37, 3830.

[2]) Ruder „Ueber einige Abkömmlinge des Propargylaldehyds." Dissertation Kiel 1904.

Dieser Körper geht bei der Destillation unter Abspaltung von Kohlensäureester in



Oxyisophtalsäureester über.

Dieser Versuch hatte im vorliegenden Falle ein negatives Resultat; ich habe auch Chlormalonaldehyd mit Acetessigester nach dieser Methode behandelt, jedoch ohne Erfolg. Dass der Chlormalonaldehyd Condensationsreaktionen nicht zugänglich ist, mag wohl daran liegen, dass der Aldehyd nicht als Dialdehyd, sondern in der Oxymethylenform reagiert. Mit Brommalonaldehyd sind ähnliche Versuche nicht gemacht worden.

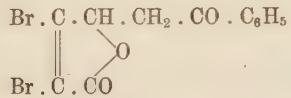
Im Hinblick auf solche Versuche habe ich Condensationen von Mukobromsäure und Mukochlorsäure mit Acetophenon unter Einwirkung von verdünnter Natronlauge ausgeführt.

Ich erhielt normale Condensationsprodukte, die, ebenso wie die analogen Condensationsprodukte der Opiansäure[1]) und Phtalaldehydsäure, sich in freier Form in die isomeren Laktone umwandeln.

Ich habe so erhalten:

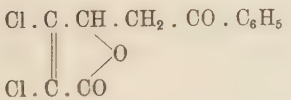
Aus Mukobromsäure und Acetophenon:

Das Lakton der 6 Phenyl- 2, 3 Dibromhexen- (2) ol (4) on (6) säure (1):



Aus Mukochlorsäure:

Das Lakton der 6 Phenyl- 2, 3 Dichlorhexen- (2) ol (4) on (6) säure (1):



[1]) M. 12, 471.

Experimenteller Teil.

Chlormalonaldehydanilanilidchlorhydrat.[1])

$H_5C_6N : HC — CCl : CH — NH\,C_6H_5,\ HCl$

Eine Lösung von 20 g Mukochlorsäure in 80 ccm absolutem Alkohol wird in eine Lösung von 22 g Anilin (2 Mlk) in 80 ccm absolutem Alkohol ziemlich rasch eingegossen. Das Reaktionsgemisch erwärmt sich stark und entwickelt stürmisch Kohlensäure; man erwärmt noch zweckmässig bis zur Beendigung der Kohlensäureentwicklung auf dem Wasserbade. Beim Erkalten scheidet sich das Chlorhydrat in dunkelgelben derben Nadeln aus und kann durch Ausfällen der alkoholischen Lauge durch Wasser (unter Zusatz von etwas Salzsäure) in fast theoretischer Ausbeute gewonnen werden. Aus Alkohol krystallisiert es in goldgelben Nadeln, die ein Molekül Krystallalkohol enthalten, der nicht in Exsikkator, wohl aber beim Erwärmen auf 100° abgegeben wird. Sp. 228° (unter Zersetzung.)

0,2630 g Sbst. ergaben 0,2222 g Ag Cl.
0,2072 g „ „ 15,4 ccm N (12°, 709 mm)
0,3446 g „ „ 0,0475 g Gewichtsverlust beim Erhitzen auf 100°

$C_{15}H_{14}N_2\,Cl_2 + C_2H_5OH.$

Ber. Cl: 20,90 % N: 8,27 % C_2H_5OH: 13,57 %
Gef. Cl: 20,88% N: 8,22% C_2H_5OH: 13,78%

[1]) Ber. 37, 4642 u. 38, 339.
Emil Collett: „Ueber einige Anilidoaldehyde." Dissertation Charlottenburg 1903.

Die Verbindung ist unlöslich in Aether, schwer löslich in Aethyl- und Methylalkohol. Sie wird von konzentrierter Salzsäure selbst beim Kochen nicht angegriffen, von Alkali in das gegen Alkalien sehr beständige freie Anilanilid übergeführt.

Chlormalonaldehydanilanilid.[1])

$C_6H_5N{=}CH{-}CCl{=}CH\,.\,NHC_6H_5$

Das Chlorhydrat wird in Alkohol gelöst und mit einem kleinen Ueberschuss von alkoholischem Kali versetzt. Die Base scheidet sich sofort in goldglänzenden Blättchen aus. Sie wird durch Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol rein erhalten. Sp. 179° (unter Zersetzung)

0,1128 g Sbst. ergaben 11,1 ccm N (14°, 718 mm)

Zur Halogenbestimmung wurde die Substanz nach dem Volhard'schen Verfahren[2]) mit Soda und Salpeter geschmolzen und mit — 1/10 — Normal-Silbernitratlösung titriert.

0,1442 g Sbst. verbrauchten 5,60 ccm 1/10 $AgNO_3$
berechnet 5,62 ccm „ „

$C_{15}H_{13}N_2Cl$:
Ber. Cl: 13,84% N: 10,91%
Gef. Cl: 13,78% N: 10,90%

Die Verbindung ist schwer löslich in Aether und Alkohol, leichter in der Wärme in Benzol, leicht löslich in verdünnter Essigsäure unter Bildung des Acetats. Conzentrierte Salzsäure bildet das Chlorhydrat wieder zurück.

Chlormalonaldehydmonoanilid.[3])

$CHO - CCl : CH - NHC_6H_5$.

Das Dianilidchlorhydrat wird fein gepulvert und in die etwa 30fache Menge siedendes Wasser unter Umschütteln eingetragen.

[1]) Ber. 37, 4642 u. 38, 339.
Emil Collett: „Ueber einige Anilidoaldehyde." Dissertation Charlottenburg 1903.

[2]) Ann. 190, 40.

[3]) Ber. 37, 4642 u. 38, 339.
Emil Collett: „Ueber einige Anilidoaldehyde." Dissertation Charlottenburg 1903."

Es löst sich klar auf; nach wenigen Augenblicken scheiden sich die weissen Nadeln des Monoanilids in fast theoretischer Ausbeute aus. Man lässt etwas erkalten und filtriert noch warm. Im Filtrat befindet sich salzsaures Anilin, das beim vollständigen Erkalten mit in Wasser gelössten Monoanilid das Dianilidchlorhydrat zurückbildet. Das Monoanilid wird durch Umkrystallisieren aus Alkohol in farblosen Nadeln rein erhalten. Sp. 193° (unter Zersetzung)

0,1053 g Sbst. ergaben 7,2 ccm N (12°, 709 mm)
C_9H_8ONCl:

Ber. N: 7,73%
Gef. „ : 7,56%

Sehr schwer löslich in Wasser, schwer löslich in Aether und Benzol, ziemlich löslich in Essigäther, ebenso in der Wärme in Aethyl- und Methylalkohol. Das Monoanilid zeigt schwach saure Eigenschaften. Es löst sich in Alkali, aber nicht in Alkalicarbonat, farblos auf und wird in dieser Lösung langsam bei gewöhnlicher Temperatur, schneller beim Erwärmen in Anilin und Chlormalonaldehyd gespalten. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid kaum gefärbt. Das Monoanilid wird durch Erwärmen mit überschüssigem salzsaurem Anilin in wässriger Lösung in das Chlorhydrat des Anilanilids übergeführt. Mässig verdünnte Säuren lösen das Monoanilid in der Wärme reichlicher als Wasser und bewirken in geringem Masse Spaltung in Chlormalonaldehyd und Anilinsalz.

Chlormalonaldehyd[1])

(α-Chlor β-Oxyacrolein)

CHO — CCl : CHOH

Das Monoanilid wird mit überschüssiger ca. 30% Kalilauge versetzt (etwa 2 Moleküle). Man erhitzt dann kurze Zeit zum Sieden, bis das Anilid gelöst ist; es scheidet sich dabei ein dunkelgefärbtes Oel ab, das zum grössten Teil aus Anilin besteht. Man äthert die alkalische Lösung zur Entfernung des Anilins wiederholt

[1]) Ber. 37, 4643.

aus und leitet dann Kohlensäure durch die Lösung, um etwa unverändertes Monoanilid abzuscheiden, das in Kaliumbicarbonatlösung unlöslich ist. Nach nochmaligem Ausäthern wird die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Die Lösung färbt sich hellgelb und bleibt vollkommen klar; der Chlormalonaldehyd wird ihr durch wiederholtes Ausäthern entzogen, das man solange fortsetzt, bis beim Verdunsten des Aethers sich nur Spuren von Krystallen zeigen. Nach dem Trocknen der ätherischen Auszüge mit Natriumsulfat dunstet man den Aether ab und erhält dann den Aldehyd in hellbraun gefärbten Nadeln. Aus Chloroform oder Benzol-aceton-Gemisch erhält man ihn rein in weissen Nadeln. Sp. 144° (unter Zersetzung). Ausbeute etwa 60 % der Theorie.

0,2218 g Sbst. ergaben 0,2782 g CO_2 und 0,588 g H_2O
0,1319 g „ „ 0,1768 g AgCl.

$C_3H_3O_2Cl$:

Ber. C: 33,81 % H: 2,84 % Cl: 33,29 %
Gef. C; 34,21 % H: 2,97 % Cl: 33,14 %

Titration: 0,1522 g Substanz brauchten zur Neutralisation (Indikator Phenolphtalein) 14,5 ccm 1/10 Normalkalilauge (ber. für $C_3H_3O_2Cl$ (einbasisch) 14,2 ccm).

Molekulargewichtsbestimmung: In 20 g Eisessig bewirkten 0,1735 g Substanz eine Gefrierpunkterniedrigung von 0,32°, weitere 0,1688 g Substanz eine Gefrierpunkterniedrigung von 0,28°.

(Constante für Eisessig: 39).

$C_3H_3O_2Cl$:

Molekulargewicht: Ber. 105,67
Gef. 111,30

Der Aldehyd ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether, Aceton, schwerlöslich in Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Ligroin. Er zeigt stark saure Eigenschaften: seine wässrige Lösung rötet blaues Lakmuspapier. Seine wässrige oder alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid selbst in starker Verdünnung intensiv violettrot gefärbt.

Der Aldehyd reduziert Fehling'sche Lösung und ammoniakalische Silberlösung langsam in der Kälte, rasch in der Wärme. Er färbt eine Lösung von fuchsinschwefliger Säure intensiv violettrot.

Er wird durch Kochen mit Wasser kaum, durch Kochen mit Alkali langsam angegriffen, ist aber auch nach mehrstündigem Kochen seiner mit 2 Molekülen Alkali versetzten verdünnten Lösung zum Teil noch unverändert nachweisbar.

Salzsaures Anilin führt den Chlormalonaldehyd in kalter wässriger Lösung in das Monoanilid über, das weiter beim Erwärmen mit überschüssigem Anilinchlorhydrat (in wässriger oder besser alkoholischer Lösung) das Anilanilidchlorhydrat liefert.

Der durch Einwirkung von Chlor in Tetrachlorkohlenstofflösung auf Aethoxyacroleïnacetal nach dem Abdünsten des Tetrachlorkohlenstoffs erhaltene Chlormalonaldehyd zeigte die gleichen Eigenschaften.

Salze des Chlormalonaldehyds.

Kaliumsalz: Man neutralisiert eine wässrige Lösung des Aldehyds mit Normalkalilauge und dampft auf dem Wasserbade zur Trockene ein. Man erhält so das Salz in farblosen Krystallen. Es ist leichtlöslich in Wasser und überschüssiger Kalilauge und kann aus Alkohol umkrystallisiert werden.

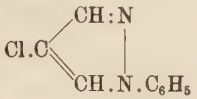
Natriumsalz: Versetzt man eine wässrige Lösung des Aldehyds mit überschüssiger konzentrierter Natronlauge, so scheidet sich das Salz in feinen weissen Nadeln ab. Man erhält es auch, wenn man eine alkoholische Lösung des Aldehyds mit Natriumäthylat versetzt. Leicht löslich in Wasser, schwer löslich in überschüssiger conzentrierter Natronlauge. Es kann ebenfalls aus Alkohol umkrystallisiert werden.

Ammoniumsalz: Man leitet durch eine absolut ätherische Lösung des Aldehyds trockenes Ammoniakgas. Das Salz scheidet sich sofort als weisser Niederschlag aus. Es ist neutral und dissoziiert auch im Exakkator nicht. Es ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, aus Alkohol durch Aether wieder fällbar.

Kupfersalz: Kupferacetat scheidet aus einer wässrigen Lösung des Aldehyds sofort das Kupfersalz als grünen krystallinischen Niederschlag ab, der in allen Lösungsmitteln unlöslich ist.

Alle Salze regenerieren mit verdünnten Säuren den Aldehyd.

1 Phenyl 4 chlorpyrazol[1])



Man löst molekulare Mengen Chlormalonaldehyd und Phenylhydrazin in Alkohol, dampft auf dem Wasserbad bis fast zur Trockne ein und destilliert den Rückstand mit Wasserdampf. Man erhält so das Pyrazol in leidlich guter Ausbeute in farblosen Nadeln. Rein wurde es erhalten durch Umkrystallisieren aus wenig Alkohol. Sp. 75°

0,1049 g Sst. ergaben 0,0850 g AgCl

$C_9H_7N_2Cl$:

Ber. Cl: 19,85 %
Gef. Cl: 20,04 %

Das Pyrazol ist schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Es wurde durch die Knorr'sche Pyrazolinreaktion als Pyrazolderivat charakterisiert.

Das gleiche 1 Phenyl 4 chlorpyrazol wurde auch durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf die Lösung des Mono- resp. Dianilids des Chlormalonaldehyds in Eisessig mit nachfolgender Wasserdampfdestillation erhalten.

0,1310 g Sbst. ergaben 18,6 ccm N (13°,703 mm)

$C_9H_7N_2Cl$:

Ber. N: 15,72 %
Gef. N: 15,50 %

Derivate des Chlormalonaldehyds.

Benzoylderivat.

$CHO—CCl:CH—O—CO—C_6H_5$[2])

0,5 g Chlormalonaldehyd (1 Mlk.) und 0,7 g Benzoylchlorid (1 Mlk.) werden in trockenem Aether gelöst und nach Zugabe von

[1]) Severini, Gaz. chim. 23 (1), 285.
[2]) Ber. 37, 4645.

0,4 g Pyridin (1 Mlk.) gelinde am Rückflusskühler auf dem Wasserbad erwärmt. Man schüttelt die Lösung mit eiskalter Schwefelsäure (zur Entfernung des Pyridins), dann mit einer Natriumbicarbonatlösung (zur Entferung von Benzoesäure und unverändertem Chlormalonaldehyd) einige male durch. Man trocknet die ätherische Lösung mit Natriumsulfat. Nach dem Abdunsten des Aethers erhält man den Körper in weissen Nadeln. Er ist aus Ligroin rein zu erhalten. Sp. 105°.

0,1321 g Sbst. ergaben 0,0891 g AgCl.

$C_{10}H_7O_3Cl$: Ber. Cl: 16,84%
Gef. Cl: 16,67%

Das Benzoylderivat ist leicht löslich in Benzol, Alkohol und Aether, kaum löslich in Wasser. Es zeigt keine Eisenchloridreaktion und wird durch alkoholisches Kali leicht in Benzoesäure und Chlormalonaldehyd gespalten.

Carbanilidderivat.

$CHO—CCl:CH—O—CO—NHC_6H_5$

Molekulare Mengen Chlormalonaldehyd und Phenylisocyanat werden in einem zugeschmolzenen dickwandigen Präparatenglas einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Es entsteht ein gelber Körper. Er ist durch Umkrystallisieren aus trockenem Benzol in hellgelben Nadeln rein zu erhalten. Sp. 144° (unter Zersetzung).

0,1866 g Sbst. ergaben 10,2 ccm N (13°,721 mm)

$C_{10}H_8O_3NCl$: Ber. N: 6,20%
Gef. N: 6,10%

Spaltet sich beim Erwärmen mit methylalkoholischem Kali in Chlormalonaldehyd und Methylphenylurethan vom Sp. 47° [1]).

Methylanilid[2]).

$CHO—CCl:CH—N(CH_3)C_6H_5$

0,53 g Chlormalonaldehyd (1 Mlk.) und 0,54 g Monomethylanilin (1 Mlk.) werden, in absolutem Alkohol gelöst, zusammengegeben und

[1]) Ber. 18, 978.
[2]) Ber. 37, 4645.

längere Zeit stehen gelassen. Das Reaktionsprodukt wird mit einigen Tropfen Wasser ausgefällt. Es fällt zuerst ölig aus, erstarrt aber bald krystallinisch. Der Körper wird aus 50% Alkohol in fast farblosen Krystallen rein erhalten. Sp. 76°.

0,0996 g Sbst. ergaben 0,0737 g AgCl.

$C_{10}H_{10}ONCl$: Ber. Cl: 18,15%
Gef. Cl: 18,27%

Das Monomethylanilid ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Essigsäure, unlöslich in Wasser.

Monoacetat des Chlormalonaldehyds.

$CHO—CCl:CHOOC—CH_3$

3 g Chlormalonaldehyd werden mit der dreifachen Menge Essigsäureanhydrid unter Ausschluss von Feuchtigkeit einige Stunden im Oelbad zu gelindem Sieden erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird dann im Vakuum destilliert. Unter einem Druck von 14 mm geht bei 115° ein farbloses Oel über, das sofort zu weissen Krystallen erstarrt. Ich versuchte, das Acetat aus Petroläther umzukrystallisieren; eine mit solchem Material ausgeführte Halogenbestimmung gab jedoch keine stimmenden Zahlen. Es wurde deshalb zur Analyse das frisch destillierte Produkt verwandt. Ich erhielt so eine auf ein Monoacetat stimmende Zahl. Sp. 84°.

0,2026 g Sbst. ergaben 0,1942 g AgCl.

$C_5H_5O_3Cl$: Ber. Cl: 23,90%
Gef. Cl: 23,71%

Das Acetat ist leicht löslich in Alkohol, löslich in der Wärme in Petroläther. Es ist sehr empfindlich gegen Feuchtigkeit. Es bildet mit Anilinchlorhydrat in wässriger Lösung momentan das Chlormalonaldehydanilanilidchlorhydrat.

Acetal des Chlormalonaldehyds
(α-Chlor β-äthoxyacroleïnacetal).

$CH(OC_2H_5)_2—CCl:CH(OC_2H_5)$

Das Acetal wurde nach dem Claisen'schen Acetalisierungsverfahren[1]) dargestellt; Zusatz einer Spur Salzsäure oder Salmiak war hier nicht erforderlich.

[1]) Rabe: „Zur Kenntnis der Acetalisierung bei Aldehyden und Ketonen." Dissertation Kiel 1902.

2 g Chlormalonaldehyd (1 Molekül), 5,9 g Orthoameisenäther (2 Moleküle) und 2,7 g absoluter Alkohol (6 Moleküle) werden am Rückflusskühler einige Zeit zum Sieden erhitzt. Der Kühler war mit einem Thermometer versehen, um die durch die eintretende Reaktion bewirkte Siedepunktserniedrigung beobachten zu können. Das Thermometer zeigte zuerst 74° an, innerhalb weniger Augenblicke sank die Temperatur auf 63°. Sie blieb auch nach halbstündigem Kochen bei Zugabe einer Spur Salmiak konstant. Das Reaktionsgemisch wird in Vakuum destilliert. Das Acetal siedet unter einem Druck von 14 mm bei 119°.

0,2241 g Sbst. ergaben 0,1549 g AgCl.
0,2546 g „ „ 0,4832 g CO_2 und
0,1899 g H_2O.

$C_9H_{17}O_3Cl$: Ber. C: 51,79% H: 8,15% Cl: 17,02%
Gef. C: 51,72% H: 8,28% Cl: 17,09%

Das Acetal ist eine farblose Flüssigkeit von schwach esterartigem Geruch. Es ist ziemlich empfindlich gegen Feuchtigkeit. Lässt man eine Probe längere Zeit unverschlossen an der Luft stehen, so bildet sich Chlormalonaldehyd. Ziemlich beständig gegen Alkali bildet das Acetal mit verdünnter Schwefelsäure den Aldehyd zurück. Mit wässriger Kupferacetatlösung bildet es nach einiger Zeit das Kupfersalz des Chlormalonaldehyds, mit Anilin das Anilanilid des Aldehyds vom Sp. 179°; gegen konzentriertes Ammoniak scheint das Acetal beständig zu sein. In Wasser löst es sich langsam in der Kälte, rasch in der Wärme unter Bildung von Chlormalonaldehyd auf.

Chlorid des Chlormalonaldehyds.

CHO—CCl : CHCl

1 g Chlormalonaldehyd (1 Mol.) und 1,4 g Thionylchlorid (etwas über 1 Mol.) werden auf dem Wasserbad unter Ausschluss von Feuchtigkeit erwärmt, bis die Salzsäureentwicklung nachgelassen hat. Das Reaktionsgemisch wird unter gewöhnlichem Druck destilliert. Bei 152°—153° geht eine farblose, erstickend riechende Flüssigkeit über. Eine nochmalige Destillation ist ratsam, da sich das Produkt bei der ersten Destillation oft braun färbt. Die Analyse gab keine auf Dichloracroleïn stimmenden Werte. Es scheint Salzsäure addiert

worden zu sein, doch stimmen die Analysenzahlen, wohl infolge geringer Zersetzung beim Destillieren, nur annähernd auf ein solches Produkt. Sdp. 153°.

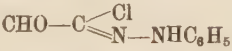
0,3150 g Sbst. ergaben 0,2769 g CO_2 und 0,0403 g H_2O

$C_3H_3OCl_3$ Ber. C: 22,29% H: 1,85%
Gef. C: 23,97% H: 1,42%

$C_3H_2OCl_2$ (Dichloracroleïn):
Ber. C: 28,80% H: 1,60%.

Das Chlorid ist leicht löslich in Alkohol und Aether. Es ist sehr unbeständig, sehr empfindlich gegen Feuchtigkeit; schon nach kurzem Stehen im unverschlossenen Gefäss an der Luft bildet sich Chlormalonaldehyd: Selbst im Exsikkator färbt es sich rasch gelbbraun. Mit Wasser oder Sodalösung bildet es den Chlormalonaldehyd zurück.

Chlorglyoxalphenylhydrazon.



2 g Chlormalonaldehyd (1 Mol.) werden mit 20 ccm Normalnatronlauge neutralisiert und 8 g Natriumacetat (etwa 3 Mol.) in Lösung zugegeben. In das Gemisch giesst man die äquivalente Menge Diazobenzolchlorid (1,8 g Anilin, 4,8 g konzentrierte Salzsäure, 1,4 g Natriumnitrit) unter guter Kühlung ein. Nach kurzer Zeit scheidet sich das Phenylhydrazon in gelbbraun gefärbten Nadeln aus. Man lässt zweckmässig einige Stunden unter guter Kühlung stehen und filtriert dann ab. Aus trockenem Benzol wird der Körper in hellgelben Nadeln rein erhalten. Sp. 141°. Ausbeute gut.

0,1311 g Sbst. ergaben 18,2 ccm N (14°, 727 mm)
0,1498 g „ „ 0,1179 g AgCl.

$C_8H_7ON_2Cl$:
Ber. N: 15,34% Cl: 19,45%
Gef. N: 15,56% Cl: 19,42%.

Das Phenylhydrazon ist in der Wärme löslich in Benzol und absolutem Alkohol. Aus seiner Lösung in Benzol kann es durch vorsichtigen Zusatz von Petroläther ausgefällt werden. In Aether ist

es in der Wärme löslich, ebenso in Aceton. Mit methylalkoholischem Kali tritt Zersetzung ein; es tritt intensiver Isonitrilgeruch auf. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich das Phenylhydrazon mit goldgelber Farbe auf; diese Lösung färbt sich mit Eisenchlorid vorübergehend weinrot, dann schmutzig grün; auf Zusatz einer Spur Kaliumbichromat nimmt diese Lösung intensive violette Färbung an.

Chlorglyoxalosazon.

1,8 g Chlorglyoxalphenylhydrazon (1 Mol.) und 1 g Phenylhydrazin (1 Mol.) werden in absolut alkoholischer Lösung zusammen gegeben. Man erwärmt das Gemisch kurze Zeit auf dem Wasserbad, bis das Phenylhydrazon in Lösung gegangen ist. Beim Erkalten scheiden sich die farblosen Blättchen des Osazons aus; weitere Mengen lassen sich aus der Mutterlauge durch Zusatz von Wasser ausfällen; die Ausbeute ist quantitativ. Das Osazon wird aus absolutem Alkohol rein erhalten. Sp. 142,5°.

0,1279 g Sbst. ergaben 24,3 ccm N (20°, 715 mm)

Zur Halogenbestimmung wurde die Substanz nach Volhard[1]) mit Soda und Salpeter geschmolzen und mit $^1/_{10}$ Normalsilbernitratlösung titriert.

0,1318 g Sbst. verbrauchten 4,80 ccm $^1/_{10}$ $AgNO_3$

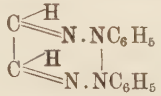
Ber. 4,84 ccm „ „

$C_{14}H_{13}N_4Cl$:

Ber. N: 20,55% Cl: 13,06%

Gef. N: 20,41% Cl: 12,92%

Das Osazon zeigt ähnliche Löslichkeitsverhältnisse wie das Phenylhydrazon. Es löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit gelber Farbe auf; diese Lösung gibt mit einer Spur Kaliumbichromat Blaufärbung. Befeuchtet man das trockene Osazon mit einem Tropfen methylalkoholischen Kalis, so verwandelt es sich sofort in einen dunkelroten, fast schwarzen Körper, Glyoxalosotetrazon[2]).



[1]) Ann. 190, 40.

[2]) Ber. 21, 2156, 36, 2461, Ann. 262. 291.

Zur Darstellung wird das in Methylalkohol suspendierte Osazon in der Kälte mit der für 1 Mol. berechneten Menge methylalkoholischen Kalis versetzt. Die Flüssigkeit färbt sich dunkelrot und es scheiden sich sofort die glänzenden, fast schwarzen Nadeln des Tetrazons aus; beim Erwärmen wird die Ausbeute wesentlich geringer. Das Tetrazon wird aus absolutem Alkohol rein erhalten und schmilzt bei 152° unter Gasentwickelung.

0,1408 g Sbst. ergaben 30 ccm N (14,5°, 718,5 mm)

$C_{14}H_{12}N_4$:

Ber. N: 23,72%
Gef. N: 23,73%

Gegen Alkali scheint das Tetrazon bei gewöhnlicher Temperatur wenig beständig zu sein. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit tiefblauer Farbe auf[1]). Kocht man es mit einigen Tropfen Phenylhydrazin kurze Zeit, so entsteht zuerst eine dunkelgelbe Lösung, die bei höherer Temperatur farblos wird. Setzt man nach dem Erkalten einige Tropfen Alkohol zu, so scheidet sich Glyoxalosazon[2]) in fast farblosen Nadeln aus; Sp. 178°—179° (aus Alkohol). Dieses bildet mit Salzsäure ein rotbraunes Chlorhydrat[3]), Sp. 155°. Das Glyoxalazon entsteht aus dem Tetrazon auch durch längeres Erwärmen mit Phenylhydrazin auf dem Wasserbad.

Condensationsversuche mit Chlormalonaldehyd.

Condensation mit Acetaldehyd und Aldehydammoniak.

1 g Chlormalonaldehyd wurde in der berechnenden Menge vierfach normal Natronlauge gelöst; dazu wurden eine Lösung von 1,4 g Natriumacetat (1 Mol.) und 1,3 g Acetaldehyd (3 Mol.) gegeben. Die Mischung wurde im zugeschmolzenen Rohr 3 Stunden auf 100° erwärmt. Der Versuch gelang nicht. Es hatte sich ein braunes Oel abgeschieden. Natronlauge schied daraus eine feste Substanz aus, die jedoch keine guten Eigenschaften zeigte.

1 g Chlormalonaldehyd (1 Mol.) 1 g Acetaldehyd (Ueberschuss) und 1 g Ammonacetat (1 Mol.) wurden 6 Stunden im geschlossenen

[1]) Ber. 26, 1046.
[2]) Ber. 17, 575.
[3]) Ann. 232, 231.

Rohr auf 100° erwärmt. Der Versuch blieb erfolglos, da kein β-Chlorpyridin zu erhalten war.

Chlormalonaldehyd schmilzt mit Aldehydammoniak bei Wasserbadtemperatur zu einer braunen Masse zusammen. Bei einem Versuch wurden molekulare Mengen Chlormalonaldehyd und Aldehydammoniak 5 Stunden im geschlossenen Rohr auf 100° erhitzt. β-Chlorpyridin wurde so nicht erhalten.

Condensation von Chlormalonaldehyd mit Malonsäure.

0,3 g malonsaures Natrium und 0,2 g Chlormalonaldehyd wurden gut vermischt und mit einem geringen Ueberschuss von Essigsäureanhydrid übergossen. Das Gemisch erwärmte sich schwach und wurde etwa 1 Stunde auf dem Wasserbad erhitzt. Nach dem Erkalten wurde der entstandene weisse Körper auf Ton gebracht. Es lag das Monoacetat des Aldehyds vom Sp. 84° vor.

Condensation von Chlormalonaldehydacetal und Malonester nach Ruder[1]).

1 g Acetal (1 Mol.) wurde mit 1,6 g Malonester (2 Mol.) und 0,1 g metallischem Natrium (1 Mol.) in 2 ccm absolutem Alkohol gelöst, in geschlossenem Rohr 18 Stunden auf 100° erhitzt. Dieser Versuch hatte keinen Erfolg. Ich wiederholte den Versuch, erhitzte dabei 2 Tage auf 100° jedoch ohne Erfolg. In beiden Fällen war der grösste Teil des Acetals unverändert geblieben.

Ein analoger Versuch mit Acetessigester verlief ebenfalls resultatlos.

Bevor ich den Chlormalonaldehyd dargestellt hatte, versuchte ich, sein Monoanilid mit Acetophenon und Acetaldehyd unter Einwirkung von verdünnter Natronlauge zu kondensieren. Die Komponenten wurden in alkoholischer Lösung mit verdünnter Natronlauge bis zur schwach alkalischen Reaktion versetzt nach einer Methode, die ich bei Condensation der Mukobromsäure und Mukochlorsäure mit Acetophenon angewandt habe. Die Versuche hatten keinen Erfolg, da ich beim Ansäuern immer unverändertes Ausgangsmaterial zurück erhielt.

---

[1]) Ruder: „Ueber einige Abkömmlinge des Propargylaldehyds." Dissertation Kiel 1904.

Condensationen von Mukobromsäure und Mukochlorsäure mit Acetophenon.

Natriumsalz der 6 Phenyl-2-3-Dibromhexadien-(2-4)-on-(6)-säure-(1):

$$NaOOC\text{-}CBr{:}CBr\text{-}CH{:}CH\text{-}CO\text{-}C_6H_5$$

2,6 g Mukobromsäure, 1,2 g Acetophenon und 30 ccm Normalnatronlauge lässt man einige Stunden stehen und schüttelt von Zeit zu Zeit um. Es scheiden sich die farblosen Krystalle des Natriumsalzes ab. Man erhält das Salz aus Wasser rein. Sp. 154° (unter Zersetzung).

0,1855 g Sbst. ergaben 0,2481 g CO_2 und 0,0316 g H_2O

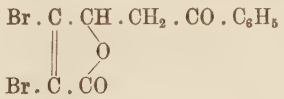
0,1661 g „ „ 0,1629 g AgBr.

$C_{12}H_7O_3Br_2Na$:

Ber. C: 37,70% H: 1,85% Br. 41,88%

Gef. C: 37,87% H: 1,93% Br. 41,73%

Lakton der 6 Phenyl-2-3-Dibromhexen-(2)-ol-(4)-on-(6)-säure-(1):

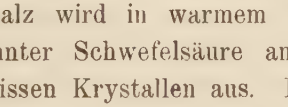


Das Natriumsalz wird in warmem Wasser gelöst und die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Das Lakton scheidet sich in weissen Krystallen aus. Es wird aus Alkohol in farblosen Blättchen rein erhalten. Sp. 168°.

Das Lakton zeigt in alkoholisch wässriger Lösung keine Reaktion auf Lakmus.

Ganz analog erhält man aus Mukochlorsäure und Acetophenon:

Das Lakton der 6 Phenyl-2-3-Dichlorhexen-(2)-ol-(4)-on-6-säure-(1):



Krystallisiert aus Alkohol in farblosen Blättchen und zeigt das gleiche Verhalten gegen Lakmus wie die Bromverbindung. Smp. 121°—122°.

0,1326 g Sbst. ergaben 0,1408 g AgCl.

$C_{12}H_8O_3Cl_2$: Ber. Cl: 26,20%

Gef. Cl: 26,26%

Bei der Titration verbrauchten 0,1324 g Substanz unter langsamer Neutralisation 4,9 ccm $^1/_{10}$ Normalkalilauge (Ber. für $C_{12}H_8O_3Cl_2$ (1 basisch) 4,88 ccm).

Mukochlorsäuremethylanilid.

5,1 g Mukochlorsäure und 3,2 g Monomethylanilin werden in absolutem Alkohol gelöst und zusammen gegeben. Nach längerem Stehen scheidet sich das Monomethylanilid in weissen Nadeln aus. Der Körper ist unlöslich in Alkalikarbonat und zeigt keine Säureeigenschaften. Bei der Darstellung wurde Kohlensäureentwicklung nicht beobachtet. Durch Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol wird das Methylanilid rein erhalten. Sp. 141°.

0,1235 g Sbst. ergaben 0,2340 g CO_2 und 0,0405 g H_2O
0,1698 g „ „ 8,5 ccm N (19°, 719 mm)
0,1853 g „ „ 0,2062 g AgCl.

$C_{11}H_9O_2NCl_2$:
Ber. C: 51,17% H: 3,52% N: 5,44% Cl: 27,49%
Gef. C: 51,68% H: 3,67% N: 5,41% Cl: 27,51%.

Brommalonaldehydanilanilidbromhydrat.

$C_6H_5N{:}HC\text{-}CBr{:}CH\text{-}NHC_6H_5$, BrH[1]).

Analog wie bei der Mukochlorsäure verläuft der Prozess bei der Mukobromsäure.

Zur Darstellung wurden 13 g Mukobromsäure und 9,5 g Anilin, in je 40 ccm absolutem Alkohol gelöst, ohne Vorsichtsmassregeln zusammen gegeben.

Nach längerem Stehen scheidet sich das Bromhydrat in dunkelgelben Nadeln aus. Aus Alkohol krystallisiert es in feinen gelben Nadeln, die 1 Mol. Krystallalkohol enthalten Sp. cr. 217° (unter Zersetzung).

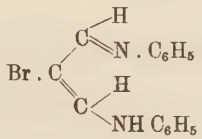
---

[1]) Ber. 37, 4645.

0,2593 g Sbst. ergaben 0,2258 g AgBr.
0,3028 g „ „ 17,4 ccm N (10°, 722 mm)
$C_{15}H_{14}N_2Br_2 + C_2H_5OH$
Ber. N; 6,55 % Br: 37,36 %
Gef. N: 6,53 % Br: 37,05 %.

Das Bromhydrat verhält sich der Chlorverbindung vollkommen analog.

Suspendiert man das Bromhydrat in Aether und fügt Soda-Lösung hinzu, so geht das in Aether ziemlich lösliche, schon von Simonis[1]) dargestellte, Brommalonaldehydanilanlid



in den Aether. Nach Abdunsten des Aethers erhält man es in gelben Blättchen. Sp. 145° (unter Zersetzung).

Wiederholung des Versuchs von Mabery und Krause[2]):

Einwirkung von Anilin auf α-β-Dibromacrylsäure.

Simonis bezeichnete das Anilanilid des Brommalonaldehyds als wahrscheinlich identisch mit einem von Mabery und Krause durch Einwirkung von Anilin auf α-β-Dibromacrylsäure erhaltenen Körper.

Ich wiederholte den Versuch. Die Dibromacrylsäure wurde nach dem Verfahren von Hill[3]) (Einwirkung von Barythydrat auf Mukobromsäure; die Säure wird aus dem Baryumsalz mit Salzsäure in Freiheit gesetzt) dargestellt. Die so erhaltene Säure zeigte nach dem Umkrystallisieren aus Benzol den angegebenen Schmelzpunkt 83°—84°. Zur Kontrolle der Reinheit wurden eine Halogenbestimmung und eine Titration ausgeführt.

0,2619 g Sbst. ergaben 0,4284 g AgBr.

$C_3H_2O_2Br_2$:
Ber. Br: 69,56 %
Gef. Br: 69,60 %.

[1]) Ber. 34, 514.
[2]) Ber. 22, 3308.
[3]) Am. Ch. J. 4, 169.

Bei der Titration verbrauchten 0,1725 g Sbst. 7,8 ccm $^1/_{10}$ Normalnatronlauge (berechnet für $C_3H_2O_2Br_2$ (1 basisch) 7,5 ccm).

2,3 g Dibromacrylsäure (1 Mol.) und 1,8 g Anilin (2 Mol.) wurden in je 5 ccm absolutem Alkohol gelöst und zusammen gegeben. Im Gegensatz zu Mabery[1]) beobachtete ich keine Reaktion. Nach kurzer Zeit schieden sich weisse Nadeln aus, die das Anilinsalz der Säure sind. Das Salz spaltet sich mit verdünnter Salzsäure in Anilin und Dibromacrylsäure. Sp. 117° (unter Zersetzung). Lässt man die Mischung längere Zeit stehen, so färbt sie sich braun und das entstandene Salz verschmiert. Das Brommalonaldehydanilanilid entsteht nicht.

Brommalonaldehydmonoanilid.

CHO-CBr : CH-NHC_6H_5[2]).

Das Monoanilid entsteht, analog der Chlorverbindung, durch Eintragen des Anilanilidbromhydrats in viel siedendes Wasser. Wird aus Alkohol in farblosen Nadeln rein erhalten. Sp. 184° (unter Zersetzung).

0,2374 g Sbst. ergaben 14,2 ccm N (13°, 705 mm)

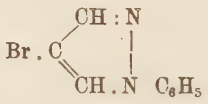
C_9H_8ONBr:

Ber. N: 6 22 %

Gef. N: 6,54 %.

Schwer löslich in Alkohol, sehr schwer löslich in Aether und Wasser. Völliges Analogon des Chlormalonaldehydmonoanilids.

1 Phenyl 4 Brompyrazol[3]).



Man versetzt das Anilanilidbromhydrat oder das Monoanilid, in Eisessig gelöst, mit der äquivalenten Menge Phenylhydrazin und lässt kurze Zeit stehen. Man destilliert dann die Mischung mit Wasserdampf und erhält so das Pyrazol in guter Ausbeute.

[1]) Ber. 22, 3308.
[2]) Ber. 37, 4616.
[3]) Ber. 23, 1452.

Es krystallisiert aus Alkohol in feinen weissen Nadeln. Sp. 81°.

0,1749 g Sbst. ergaben 20,2 ccm N (14°, 700 mm)

$C_9H_7N_2Br$:

Ber. N: 12,55 %
Gef. N: 12,49 %.

Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer löslich in Wasser; gibt die Knorrsche Pyrazolinreaktion.

Brommalonaldehyd.

(α-Brom β-oxyabrolein)

CHO-CBr : CHOH[1]).

Der Aldehyd wird analog dem Chlormalonaldehyd durch Zersetzen des Monoanilids mit 30 % Kalilauge erhalten. Das so dargestellte Produkt zeigte die von Lespieau[1]) für Brommalonaldehyd angegebenen Eigenschaften. Sp. 141° (unter Zersetzung).

0,1661 g Sbst. ergaben 0,2080 g AgBr.

$C_3H_3O_2Br$:

Ber. Br: 52,95 %
Gef. Br: 53,28 %.

Der Brommalonaldehyd wird durch salzsaures Anilin in kalter wässriger Lösung in das Monoanilid zurückverwandelt. Der Aldehyd wurde auch, ebenso wie der Chlormalonaldehyd, durch Einwirkung von Brom auf Aethoxyacroleïnacetal erhalten[2]).

---

[1]) C. R. 133, 538. Ber. 37, 4646.

[2]) Siehe Ruder: „Ueber einige Abkömmlinge des Propargylaldehyds". Dissertation Kiel 1904.

Lebenslauf.

Ich, Ludwig Wilhelm Platz, bin am 19. Dezember 1878 als Sohn des Fabrikdirektors Adam Platz in Weinheim (Baden) geboren. Ich absolvierte das Gymnasium zu Bensheim Ostern 1897 und widmete mich dem Studium der Chemie: von Ostern 1897 bis Ostern 1899 in München, von Ostern 1899 bis Oktober 1900 in Heidelberg, von Oktober 1900 wieder in München. Ich bestand Ostern 1902 das Verbandsexamen, Ende Juni 1903 die Ergänzungsprüfung und begann dann in der organischen Abteilung des Laboratoriums unter Leitung von Herrn Privatdozent Dr. Dieckmann eine wissenschaftliche Arbeit, deren Resultate in meiner Dissertation „Ueber Chlormalonaldehyd" niedergelegt sind.